

エヌケーフォーサイブ
PC 8727 754

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97679

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int. Cl.

C23C 14/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B23B 27/14

P 9271-4K

9271-4K

B23P 15/28

A 9326-3C

B32B 15/01

A 7528-3C

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平5-244178

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(22) 出願日

平成5年(1993)9月30日

(72) 発明者 福井 治世

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 中山 明

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 濑戸山 誠

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 鎌田 文二 (外2名)

最終頁に続く

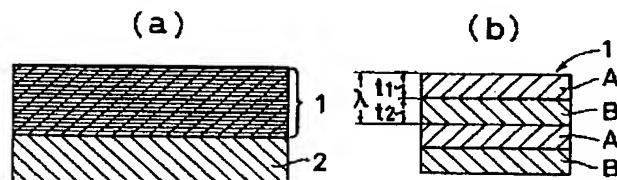
(54) 【発明の名称】超薄膜積層体

(57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性および表面保護機能向上のため、切削工具、耐摩工具等の硬質基材表面、或いは電気・電子部品、摺動部品、機械部品の表面に形成される超薄膜積層体を提供する。

【構成】 $T_{i-x} A_{1-x} N$ より構成される T_i 、 A_1 、 N によって構成される $T_{i-x} A_{1-x} N$ および T_i, A_1, N ($0 \leq x < 0$)。

5、0.5 < $y \leq 1$ なる2種類の化合物(A、B)を交互に繰り返し積層し、その繰り返しの積層周期 λ を0.5 nm～20 nmとし、全体の膜厚が0.5 μm～10 μmとした超薄膜積層体1を、基材2の表面に被覆し、切削工具や耐摩工具の硬質被覆層、又は電気・電子部品、摺動部品、機械部品の表面の耐摩耗膜や保護膜として用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Ti, Al_{1-x}N$ および $Ti, Al_{1-y}N$ ($0 \leq x < 0.5, 0.5 < y \leq 1$) なる2種類の化合物を、交互に繰り返して積層し、積層体の全体組成として化学量論的にアルミニウムリッチになるものとした超薄膜積層体。

【請求項2】 請求項1に記載の超薄膜積層体において、繰り返しの積層周期を $0.5\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ とし、全体の膜厚を $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ とした超薄膜積層体。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の超薄膜積層体を、WC基超硬合金、サーメット、セラミックス、高速度鋼等の硬質基材の表面に被覆し、切削チップ、ドリルまたはエンドミルとして用いる超薄膜積層体の被覆物。

【請求項4】 請求項1又は2に記載の超薄膜積層体を基材の表面に被覆し、その超薄膜積層体と基材との間に、周期律表IVa族、Va族、VIa族の金属元素の群から選択される1種以上の元素と、C、Nの1種以上との組み合せからなる化合物の少なくとも1種からなる膜厚 $0.05\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の界面層を設けた超薄膜積層体の被覆物。

【請求項5】 請求項1又は2に記載の超薄膜積層体において、電気・電子部品、摺動部品、機械部品の耐摩耗膜あるいは保護膜として用いるビッカース硬度が荷重 2.5 g f で 3500 kg f/mm^2 以上のものである超薄膜積層体。

【請求項6】 請求項5に記載の超薄膜積層体において、積層体の全体の膜厚を $5\text{ nm} \sim 10\mu\text{m}$ とした超薄膜積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、耐摩耗性および表面保護機能向上のために、切削工具、耐摩工具等の硬質基材の表面、或いは電気・電子部品、摺動部品、機械部品の表面に形成する超薄膜積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来、耐摩耗性および表面保護機能向上のため、WC基超硬合金、サーメット、セラミックス、高速度鋼等からなる切削工具や耐摩工具等の硬質基材の表面に、硬質被覆層として、PVD法やCVD法により Ti, Hf, Zr の炭化物、窒化物、炭窒化物あるいは Al の酸化物を単層又は複層形成することが行なわれている。

【0003】 また、硬質被覆層の耐酸化性の向上を図る目的で、例えば特公平4-53642号公報に示されるように、切削工具の硬質被覆層として上述した Ti の炭・窒化物に Al を固溶させ、それと Ti と Al の複合炭化物固溶体、複合窒化物固溶体および複合炭窒化物固溶体を形成することが知られている。

【0004】 さらに、日本金属学会誌第57巻第8号(1993)919-925には、 $Ti-Al-N$ 系の硬質被覆層において、 $Al-N$ の固溶度の増大とともに耐酸化性は向上するが、 $Al-N$ の固溶度が75モル%を越えると硬度が低下すると報告されている。

【0005】 しかし、上記従来の硬質被覆層では、いずれも被覆層を構成する物質固有の特性がそのまま被覆層全体の特性を決定し、エンドミルやスローアウェイチップ等の切削工具や耐摩工具に使用した場合、耐摩耗性と耐酸化性の両立が難しく、特に高速切削や高硬度材料の切削用途においては耐酸化性を重視した被覆層材質を採用すると、耐摩耗性が低下するという問題があった。

【0006】 一方、被覆層の高硬化を達成する手段として、nmオーダーの薄膜を積層し、界面での格子歪エネルギーの効果により硬度上昇を図る方法もあるが、この方法では、高硬度化の代わりに切削工具や耐摩工具に要求される他の特性が犠牲になり、特に耐酸化性に関しては効果が乏しいという欠点がある。

【0007】 また、上記切削工具や耐摩工具以外に、従来、電気・電子部品、摺動部品、機械部品の表面に耐摩耗膜や保護膜が形成され、例えば、磁気テープやフロッピーディスク又は磁気ディスクといった高密度記録媒体の表面には、耐摩耗膜として $Co-Ni$ 、 $Co-P$ 、 $Y-Fe_2O_3$ が被覆されたり、或いは保護膜として、厚さ 80 nm 程度の二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミ等の酸化物、窒化物、カーボン膜等が被覆されている。

【0008】 しかし、近年の高密度、大容量記録化の進行に伴ない、保護膜にも一段の薄膜化が求められ、膜厚として 50 nm 以下にすることが要求されているが、これに対して従来の保護膜では、膜厚を 50 nm 以下に薄くすると、耐摩耗性や耐食性が不十分になり、上記の要求に対して十分に対応できない不具合がある。

【0009】 そこでこの発明は、上記の問題を解決し、切削工具や耐摩工具における硬質被覆層の耐摩耗性向上を実現し、かつ電気・電子部品、摺動部品、機械部品の表面の耐摩耗膜や保護膜としても優れた特性を有する超薄膜積層体を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するため、この発明は、 Ti, Al および N によって構成される $Ti, Al_{1-x}N$ および $Ti, Al_{1-y}N$ ($0 \leq x < 0.5, 0.5 < y \leq 1$) なる2種類の化合物を、交互に繰り返して積層し、積層体の全体組成として化学量論的にアルミニウムリッチになるものとした構造を採用したのである。

【0011】 この発明の超薄膜積層体は、繰り返しの積層周期を $0.5\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ とし、全体の膜厚を $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ とすることにより最も好ましい効果を得ることができ、切削チップ、ドリルまたはエンドミル

の被覆層として用いる場合、上記超薄膜積層体を、WC基超硬合金、サーメット、セラミックス、高速度鋼等の硬質基材の表面に被覆する。

【0012】ここで、繰り返しの積層周期とは、例えば図1に示すように、2種類の化合物AとBを交互に繰り返し積層した場合、化合物Aの厚み(t_1)と化合物Bの厚み(t_2)との和($t_1 + t_2 = \lambda$)をいう。

【0013】なお、図1において、符号1は超薄膜積層体を、2は基材を示している。

【0014】上記超薄膜積層体を基材の表面に被覆する場合、図2に示すように、超薄膜積層体1と基材2の間に界面層3を設け、この界面層3を、周期律表IVa族、Va族、VIa族の金属元素の群から選択される1種以上の元素と、C、Nの1種以上との組み合せからなる化合物の少なくとも1種からなる膜厚0.05μm～5μmのものとするのが好ましい。

【0015】また、超薄膜積層体の使用用途を、電気・電子部品や摺動部品、機械部品の表面の耐摩耗膜や保護膜とする場合、電気・電子部品では全体の膜厚を5nm～2μm、摺動部品、機械部品においては全体の膜厚を0.1μm～10μmにするのがよい。

【0016】上記の超薄膜積層体を形成する方法としては、CVD法やPVD法があり、特にPVD法は、融点や硬度が著しく高いセラミックス皮膜を500°C以下の温度で形成することができるため、基材の強度を容易に維持することができ、また積層物間の界面層における原子拡散の影響を小さくできる点で好ましい作製法と云える。

【0017】

【作用】この発明の超薄膜積層体は、Ti、AlおよびNによって構成される2種類の化合物を用いて、化学量論的にアルミニウムリッチな $Ti_x Al_{1-x} N$ ($0 \leq x < 0.5$)、および化学量論的にチタンリッチな $Ti_y Al_{1-y} N$ ($0.5 < y \leq 1$)を交互に繰り返し積層し、薄膜全体の組成として耐酸化性に優れたアルミニウムリッチな $Ti - Al - N$ 化合物とするものである。

【0018】このように化学量論的にチタンリッチな超薄膜層を含む構成とすることにより、アルミニウムリッチな $Ti - Al - N$ 化合物の薄膜単体で起こる硬度の低下が抑制され、従来技術では得られない高硬度と耐酸化性の両立を実現できる。この特性を利用すれば、切削工具や耐摩工具の被覆層として用いた場合、工具の摩耗寿命の大幅な延命化を図ることができる。

【0019】また、異なる2種類の化合物を交互に0.5nm～20nmという極めて薄い膜厚で積層した場合、ビッカース硬度が荷重25gfで3500kgf/mm

以上という化合物の薄膜単体では得ることができない高硬度が実現でき、優れた耐摩耗性が発現する。

【0020】これは、繰り返しの積層周期を20nm以下にした場合、結晶を構成する原子の中で界面を形成する原子、すなわち界面に接する原子が多くなり、物質固有の特性よりも界面に起因する特性が顕著になり、界面での格子歪エネルギーの効果により硬度上昇が発現するものと考えられる。一方、繰り返しの積層周期が0.5nm以下の場合は、界面での相互拡散等の影響により積層物質同士の混合層となり、逆に、繰り返しの積層周期が20nm以上の場合には、個々の薄膜の単体としての特性が支配的となり、いずれも積層による顕著な硬度上昇効果を得ることができない。

【0021】この発明の超薄膜積層体は、基材表面に直接形成するよりも、両者の間に界面層を介在させる方が、基材に対する超薄膜積層体の密着強度を向上させることができる。これは、基材と超薄膜積層体という特性の大きく異なる物質間に、中間的な特性を有する界面層を設けることにより、特性の変化が連続的になり、膜の残留応力の低減等の効果が期待できるからである。この界面層の効果は、膜厚が0.05μm未満では密着強度の向上が見られず、逆に、5μmを越えても密着強度の更なる向上は見られず、所定の範囲で特有の効果を発揮することができる。

【0022】なお、上述したものと同様の効果は、Ti-Al系以外のAl合金の窒化物、例えば(A1Zr)N、(AlNb)N、(AlHf)N等の合金組成を変化させた被膜を積層させることによっても得られるが、この発明では、耐酸化性と硬度の良好なバランスからTi-Al窒化物を採用するものである。

【0023】

【実施例】次に、この発明の効果を見るために行なった実施例について説明する。なお、以下の各実施例において超薄膜積層体を形成する場合、nmオーダーの積層周期の測定は、透過電子顕微鏡(TEM)による観察および小角X線解析法により行なっている。また、長周期の積層構造に関しては、高分解能走査電子顕微鏡による積層周期の測定も可能である。

【0024】<実施例1>基材として、組成がJIS規格P30、形状がJIS S NG 432の超硬合金製切削チップを複数用意し、その表面に、真空アーク放電によるイオンプレーティング法を用いて表1に示す超薄膜積層構造を形成した。ここで、この発明の実施例の切削チップ試料を、No.1～No.26とした。

【0025】

【表1】

試料	硬質被覆層の組成		超薄膜積層構造			周期 (nm)	硬度Hv (kgf/mm ²)	備考
	膜厚 (μm)	界面層 基材	膜物質A (Ti _x Al _{1-x} N)	膜物質B (Ti _y Al _{1-y} N)	全膜厚 (μm)			
1	なし	超薄膜積層	x=0.12	y=0.63	3.80	0.2	3250	PVD法
2	↓	↓	↓	↓	3.50	0.5	3300	↓
3	↓	↓	↓	↓	3.60	3.5	5810	↓
4	↓	↓	↓	↓	3.50	6.2	4200	↓
5	↓	↓	↓	↓	3.70	11.1	3640	↓
6	↓	↓	↓	↓	3.60	19.8	3510	↓
7	↓	↓	↓	↓	3.70	26.4	3020	↓
8	↓	↓	↓	↓	0.10	3.5	5690	↓
9	↓	↓	↓	↓	0.50	↓	5760	↓
10	↓	↓	↓	↓	2.00	↓	5690	↓
11	↓	↓	↓	↓	8.00	↓	5750	↓
12	↓	↓	↓	↓	15.00	↓	5810	↓
13	TiN(0.01)	↓	↓	↓	3.60	↓	5830	↓
14	TiN(0.05)	↓	↓	↓	3.80	↓	5850	↓
15	TiN(0.5)	↓	↓	↓	3.50	↓	5750	↓
16	TiN(1.0)	↓	↓	↓	3.70	↓	5890	↓
17	TiN(5.0)	↓	↓	↓	3.60	↓	5850	↓
18	TiN(8.0)	↓	↓	↓	3.60	↓	5780	↓
19	なし	↓	↓	y=0.75	↓	↓	5760	↓
20	↓	↓	↓	y=0.82	↓	↓	5890	↓
21	↓	↓	x=0.24	y=0.66	↓	↓	5770	↓
22	↓	↓	x=0.39	y=0.55	↓	↓	5810	↓
23	↓	↓	↓	y=0.78	↓	↓	5100	↓
24	↓	↓	↓	y=0.91	↓	↓	4590	↓
25	↓	↓	x=0.81	↓	↓	↓	2560	↓
26	↓	↓	x=0.19	y=0.38	↓	↓	2140	↓
27	↓	TiN(4.2)	—	—	↓	↓	2260	↓
28	↓	TiCN(3.9)	—	—	↓	↓	2890	↓
29	↓	TiAIN(4.1)	—	—	↓	↓	2910	↓
30	↓	TiN(3.5)	—	—	↓	↓	2500	CVD法

【0026】図3は、切削チップ試料の製造方法を示しており、試料の形成は、成膜装置4の内部に複数個のTi-Al化合物のターゲット5、6を配置し、ターゲットの中心点を中心としてこれ等のターゲット間で回転する基材保持具7に切削チップ8を装着し、切削チップの回転数と真空アーケ放電電流（ターゲット材料の蒸発量）の一方又は両方を調整することにより繰り返しの積層周期を調整した。

【0027】これは、先ず、成膜装置4内の真空中を 10^{-5} Torrとし、この雰囲気中にArガスを導入して 10^{-2} Torrの真空中を保持しながら500°Cまで加熱し、切削チップ8に-1000Vの電圧をかけて洗浄を行なった後、Arガスを排気した。次に、成膜装置4内にN₂ガス、CH₄ガスのいずれか1種類或いは数種類を基材回転に合わせた時間制御により200cc/m inの割合で導入し、この状態で真空アーケ放電を行なうことにより周期律表IV族、Va族、VIa族の金属元素、及びTi-Al化合物のターゲット5、6を蒸発・イオン化させ、これによって、回転する切削チップがターゲットの前を通過する際にターゲット材料と導入ガス中のC、Nとの化合物層を切削チップ上に形成した。

【0028】また、上記の実施例の試料との比較のため、表1に試料27～30で示す従来構造による硬質被覆の切削チップを準備した。この場合、試料27～29は、通常の成膜装置を使用して真空アーケ放電を用いたイオンプレーティング法により、また試料30は、通常のCVD法により、上述と同じ組成と形状の切削チップの表面に単独の硬質被覆層を形成して製作した。

【0029】この実施例では、上記のように準備した各種の切削チップ試料について、次の表2の条件により連続切削試験と断続切削試験を行ない、切刃の逃げ面摩耗幅を測定した。その各切削試験の結果を表3に示す。

【0030】

【表2】

	連続切削試験	断続切削試験
切削材	SCM435	SCM435
切削速度	220m/min	220m/min
送り	0.37mm/rev.	0.30mm/rev.
切り込み	2.0mm	1.5mm
切削時間	15min	20min

【0031】

【表3】

試料	逃げ面摩耗幅 (mm)	
	連続切削	断続切削
1	0.156	0.159
2	0.121	0.122
3	0.084	0.082
4	0.098	0.099
5	0.105	0.103
6	0.116	0.124
7	0.176	0.169
8	0.416	0.294
9	0.126	0.125
10	0.113	0.109
11	0.124	0.131
12	0.136	0.138
13	0.096	0.097
14	0.084	0.088
15	0.077	0.079
16	0.071	0.078
17	0.069	0.074
18	0.075	0.081
19	0.115	0.119
20	0.111	0.108
21	0.109	0.108
22	0.113	0.117
23	0.169	0.171
24	0.181	0.179
25	0.251	0.223
26	0.219	0.216
27	0.386	0.257
28	0.357	0.236
29	0.277	0.224
30	0.154	欠損

【0032】表3の結果から、従来構造の試料のうち硬質被覆層をPVD法で形成した試料27～29は耐摩耗性に劣り、CVD法で形成した試料30は基材の韌性劣化により刃先の耐欠損性が低下した。これに対して、この発明に係る試料1～24（試料8は除く）は、連続切削及び断続切削の両方において優れた耐摩耗性を有し、また、基材の韌性が維持され、優れた耐欠損性を示した。

【0033】また、試料1～7までの結果から、超薄膜

積層体を切削工具に適用した場合の繰り返しの積層周期としては、0.5nm～20nmが最適であり、さらに、試料13～18の試験結果から、界面層の膜厚として0.05μm～5μmが適当であることが明らかである。

【0034】加えて、試料9～12の試験結果から、超薄膜積層体の全体の膜厚として、0.5μm～10μmが適当であることがわかる。

【0035】また、試料19～26の試験結果から、超薄膜積層体の構造は、 $0 \leq x < 0.5$ の範囲にあるアルミニウムリッチな $T_{i_x}Al_{1-x}N$ の化合物と、 $0.5 < y \leq 1$ の範囲にあるチタンリッチな $T_{i_y}Al_{1-y}N$ の化合物とを交互に繰り返し積層し、薄膜全体としてアルミニウムリッチな $T_i - Al - N$ 化合物にすることが適当であると言える。

【0036】<実施例2>超薄膜積層体を電気・電子部品の耐摩耗膜や保護膜に適用した場合の耐摩耗性を確かめるため、磁気ヘッドの表面に超薄膜積層体を被覆し、その磁気ヘッドの磁気ディスクとの接触摩耗試験を行なった。

【0037】この摩耗試験では、磁気ヘッドとしてアルミニウムと炭化チタンからなる焼結体（ピッカース硬度4000kgf/mm²）を用い、これを磁気ディスク表面の保護膜上に荷重600kgf/mm²で押し付け、次に、磁気ディスクを磁気ヘッドが浮上するまで高速回転させ、浮上後回転を停止し、再び磁気ヘッドをディスク面に接触させることを繰り返すCSS試験を行った。ここで、CSS試験とは、磁気ヘッドと磁気記録媒体とを接触状態でセットした後、磁気記録媒体を回転浮上させた後、回転を停止し、再び磁気ヘッドと磁気記録媒体を接触させるサイクル試験である。

【0038】表4は、上記CSS試験法により10万回の繰り返し試験を行なった場合の結果を示している。

【0039】

【表4】

試料	積層物質		積層周期 (nm)	エッティング 速度 (nm/min)	膜厚 (nm)	CSS試験(10万回後)		
	a:TixAl1-xN	b:TiyAl1-yN				耐食性	表面状態	再生出力
1	x=0.15	y=0.68	0.3	0.29	50	変化なし	トレス跡有	2dB低下
2	↓	↓	0.6	0.09	↓	↓	変化なし	変化なし
3	↓	↓	3.2	0.05	↓	↓	↓	↓
4	↓	↓	10	0.10	↓	↓	↓	↓
5	↓	↓	20	0.19	↓	↓	↓	↓
6	↓	↓	28	0.38	↓	↓	トレス跡有	4dB低下
7	↓	↓	3.2	0.07	2.5	↓	トレス跡有	5dB低下
8	↓	↓	↓	0.09	5	↓	変化なし	変化なし
9	↓	↓	↓	0.07	10	↓	↓	↓
10	↓	↓	↓	0.08	20	↓	↓	↓
11	↓	↓	↓	0.07	40	↓	↓	↓
12	x=0.25	y=0.85	↓	0.10	↓	↓	↓	↓
13	x=0.75	↓	↓	0.26	↓	↓	トレス跡有	5dB低下
14	x=0.35	y=0.44	↓	0.21	↓	↓	↓	↓
15	SiO ₂ の単層膜	—	↓	3.00	80	↓	↓	6dB低下

【0040】この表4において試料1～14は、この発明に係る超薄膜積層体を用いた例であり、スパッタリング法を用いて作成した。また、試料15は比較例であり、SiO₂を保護膜として用いたものである。

【0041】なお、被覆層の硬度は、層が非常に薄く測定ができない、真空中でのArイオンビーム(加速電圧3KV)による層のエッティング速度と硬度との間に経験的に正の相関があるため、エッティング速度を硬度の代替値として示した。

【0042】表4の結果から、 $0 \leq x < 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1$ の諸元をもち、繰り返しの積層周期が0.5nm～20nmの範囲にある試料2～5について、表面状態や再生出力に変化が見られず、他の試料、特に従来構造の試料15に比べて優れた耐摩耗性があることが示された。

【0043】

【効果】以上のように、この発明の超薄膜積層体は、高硬度と耐酸化性とを同時に併せ持つことができる、切削工具や耐摩工具の被覆層に用いることにより基材強度を維持したままで従来より優れた耐摩耗性を有することができ、特に高速切削や高硬度材料の切削用途において、切削寿命を大きく延長させることができる。

【0044】また、上記切削工具等の用途以外に、この

発明の超薄膜積層体は、電気・電子部品や摺動部品、機械部品の表面に対して耐摩耗性に優れた耐摩耗膜や保護膜として、適用することができる。

【0045】さらに、この超薄膜積層体を用いれば、光磁気記録媒体、光学レンズ等の表面保護膜、或は光学特性、電気特性等にも優れた薄膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はこの発明に係る超薄膜積層体を基材に被覆した状態を示す模式図、(b)はその部分拡大図

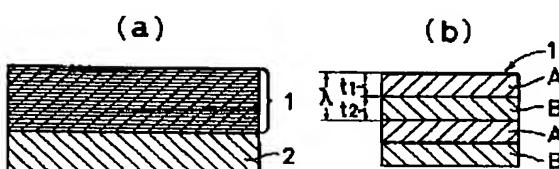
【図2】この発明に係る超薄膜積層体を界面層を介して基材に被覆した状態を示す模式図

【図3】この発明に係る超薄膜積層体の形成方法を示す図

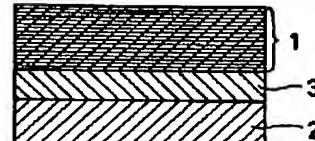
【符号の説明】

- 1 超薄膜積層体
- 2 基材
- 3 界面層
- 4 成膜装置
- 5、6 ターゲット
- 7 基材保持具
- 8 切削チップ

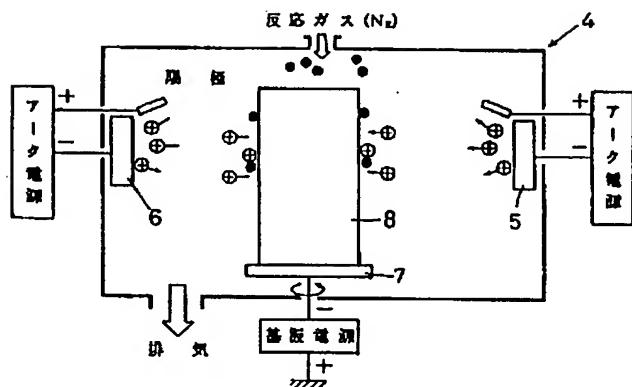
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 C22C 29/16
 C23C 16/34
 28/04

(72) 発明者 吉岡 剛
 伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
 (72) 発明者 山縣 一夫
 伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内